

Partie I

Structure de l'atome

Chapitre I : Notions générales

I- Introduction

- *La notion de grain de matière « atomos » a été introduite par Démocrite. Mais pendant 2000 ans aucune expérience n'est venue étayer cette hypothèse.*
- *C'est l'avènement de la chimie quantitative à la fin du XVIII^{ème} siècle qui va constituer un tournant décisif (Boyle, Lavoisier). Mais, l'avènement majeur pour la discontinuité de la matière on le doit au chimiste Proust J. lorsqu'en 1799 il énonça la loi qui porte son nom : « les éléments se combinent suivant des proportions définies pour donner un composé ».*
- *Dalton J. (1766-1844) a montré que la loi de Lavoisier peut être expliquée si on admet que la matière est formée d'atomes.*
- *Perrin J. (1870-1942 ; Prix Nobel 1926) proposa un modèle planétaire de l'atome :*
 - *masse fortement chargée positive = soleil*
 - *une multitude de corpuscules négatifs = planètes.*
- *Thomson J. (1856-1940) ; Prix Nobel 1906) propose que l'atome serait une boule d'électricité positive à l'intérieur de laquelle gravitent les électrons.*

- *Rutherford E. (1871-1937 ; Prix Nobel 1908, ancien étudiant de J. Thomson), par le biais d'une expérience qui est restée célèbre, prouva que l'atome présente une structure lacunaire et que la charge positive est concentrée dans un petit volume. Il adopta alors le modèle de Perrin.*

II- Constituants de l'atome

L'atome est formé de protons et de neutrons (eux-mêmes formés de particules, à priori fondamentales, qui sont appelées les quarks) qui sont localisés dans le noyau de l'atome et d'électrons (particules élémentaires) qui gravitent autour du noyau.

<i>particule</i>	<i>Proton (p)</i>	<i>Neutron (n)</i>	<i>Electron (e-)</i>
<i>Découverte</i>	1919 <i>Rutherford</i>	1932 <i>Chadwick</i>	1897 <i>Thomson</i>
<i>Masse</i>	$1,672623.10^{-27}$ Kg 1,007276 uma	$1,674229.10^{-27}$ Kg 1,008665 uma	$9,109389.10^{-31}$ Kg $5,5.10^{-4}$ uma
<i>Charge</i>	$1,602.10^{-19}$ C +e	0	$1,602.10^{-19}$ C -e

Constituants de l'atome

Il est clair que la quasi-totalité (99,9 %) de la masse d'un atome est concentrée dans son noyau. Le nombre de neutron est noté N

et celui des protons est noté Z . La charge du noyau vaut donc $+Ze$. Les électrons dans un atome neutre sont au nombre Z .

Un atome est symbolisé par ${}_Z^AX$

$A = N + Z$: est le nombre de masse.

Z : est le numéro atomique (nombre de protons).

III- Quelques définitions

a- Élément

Un élément est l'ensemble des atomes ayant le même numéro atomique. Le type d'élément est donc caractérisé par Z .

Exemple : ${}_3^6\text{Li}$, ${}_3^7\text{Li}$.

b- Nucléon

Du fait que les protons et les neutrons sont des particules du noyau on les appelle nucléons.

c- Nucléide ou nuclide

Toute espèce de noyau est caractérisée par le couple (A, Z) on l'appelle nucléide ou nuclide.

Exemples : ${}_{26}^{56}\text{Fe}^{2+}$ ${}_{26}^{56}\text{Fe}^{3+}$ (même nucléide)
 ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ (même nuclide)

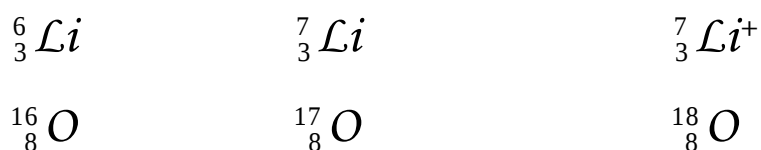
${}^{35}_{17}\text{Cl}$ et ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ (deux nucléides différents).

Remarque : il existe des milliers de nucléides ; 331 existent dans la nature et les autres sont obtenus artificiellement.

d- Isotopes

On appelle isotopes d'un élément, des atomes qui possèdent le même numéro atomique (même nombre de protons) mais un nombre différent de neutrons.

Exemples : ${}^1_1\text{H}$ (hydrogène); ${}^2_1\text{H}$ (deutérium D); ${}^3_1\text{H}$ (tritium T).



Remarque : L'écriture ${}^A_Z\text{X}$ a été généralisée à toutes les particules de l'atome ;

proton : ${}^1_1\text{p}$ neutron : ${}^1_0\text{n}$ électron : ${}^0_{-1}\text{e}$.

e- Nombre d'Avogadro (constante d'Avogadro)

La mole est le nombre d'atomes de carbone contenus dans 12 g de Carbone 12. Ce nombre vaut $6,022 \cdot 10^{23}$. Ce nombre noté N_A est appelé nombre d'Avogadro.

N. B. : En effet, il s'agit d'une constante son unité est mol^{-1} ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

f- Unité de masse atomique (symbole u.m.a.)

La masse de l'atome est de l'ordre de 10^{-26} kg (masse très faible) d'où l'introduction de l'unité de masse atomique (u.m.a) pour éviter ces puissances négatives. Un atome de Carbone 12 est 12 fois plus lourd qu'un atome ^1H , on lui a attribué la masse 12 u.m.a.. Or la masse d'une mole de ^{12}C c'est-à-dire $6,022 \cdot 10^{23}$ atomes de C est 12 g  la masse d'un atome de ^{12}C est $\frac{12}{N_A}$ g.

Donc $1 \text{ u.m.a.} = \frac{1}{12} \times$ la masse d'un atome de ^{12}C .

$$1 \text{ u.m.a} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{N_A} = \frac{1}{N_A} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}.$$

g- Abondance naturelle

Pour un élément donné il peut exister plusieurs isotopes. L'abondance naturelle d'un isotope est le pourcentage en nombre d'atomes de cet isotope. Cette abondance est équivalente à la fraction molaire de cet isotope.

<i>Exemple :</i>	Isotope :	$^{16}_8\text{O}$	$^{17}_8\text{O}$	$^{18}_8\text{O}$
	Abondance naturelle :	99,762	0,038	0,200

Remarques :

- Si le nombre de protons d'un noyau détermine son élément chimique, le nombre de neutrons détermine son isotope.

- Dans le cas d'un élément naturel constitué de plusieurs isotopes, la masse est la moyenne pondérée des masses des différents isotopes.

$$M = \sum X_i M_i \text{ ou bien } M = \sum x_i M_i$$

Avec : X_i l'abondance naturelle de l'isotope i et M_i sa masse.

x_i la fraction molaire de l'isotope i .

Exemple : le chlore se trouve sous deux isotopes $^{35}_{17}\text{Cl}$ et $^{37}_{17}\text{Cl}$ de masses atomiques respectives de 34,96 u.m.a. et 36,96 u.m.a. L'abondance naturelle du chlore $^{35}_{17}\text{Cl}$ est de 75,4% et celle du $^{37}_{17}\text{Cl}$ est de 24,6% (en nombre d'atomes). La masse atomique du chlore naturel est :

$$M = \frac{34,96 \times 75,4 + 36,96 \times 24,6}{100} = 35,45 \text{ u.m.a.}$$

- La masse atomique (en u.m.a.), la masse molaire atomique (en g/mol) et la masse atomique relative (masse d'un atome sur l'unité de masse atomique) s'expriment par le même nombre.

IV- Energie de cohésion du noyau

La question qui peut se poser est comment des particules de même charge (protons) forment-elles un ensemble condensé au lieu de s'écarter par répulsion électrostatique ?

L'expérience montre que la masse de l'atome est toujours plus faible que la somme des masses des particules qui le constituent. Ce défaut de masse correspond à une énergie de stabilisation qui rend l'atome plus stable que ses particules séparées. En effet, d'après la relation d'Einstein $E = mc^2$ il y a équivalence entre masse et énergie.

Exemple : Calculer la masse théorique du cuivre $^{63}_{29}\text{Cu}$ en u.m.a. et comparer la avec la valeur expérimentale qui est de 62,9296 u.m.a. Conclure.

$$M_{\text{Cu}} = N.m_n + Z.m_p + Z.m_{e^-} \approx N.m_n + Z.m_p = (34 \times 1,008665 + 29 \times 1,007276) = 63,5056 \text{ uma.}$$

Conclusion : $M_{\text{Cu}}(\text{exp}) < M_{\text{Cu}}(\text{cal})$. La perte de masse correspond à une stabilisation. $\Delta m = 63,5056 - 62,9296 = 0,576 \text{ u.m.a.}$

$$\text{Soit } \Delta m = 0,576 / 6,022 \cdot 10^{23} = 9,5649 \cdot 10^{-25} \text{ g} = 9,5649 \cdot 10^{-28} \text{ Kg.}$$

$$\text{Or } E = \Delta m \cdot c^2 = 9,5649 \cdot 10^{-28} \times (3 \cdot 10^8)^2 = 8,608 \cdot 10^{-11} \text{ J.}$$

$$\text{Or } 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J et } 1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$$

$$E = 8,608 \cdot 10^{-11} / 1,6 \cdot 10^{-19} = 5,38 \cdot 10^8 \text{ eV} = 538 \text{ MeV/atome.}$$

N. B. : L'énergie correspondante à 1 u.m.a. ($1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$) est :

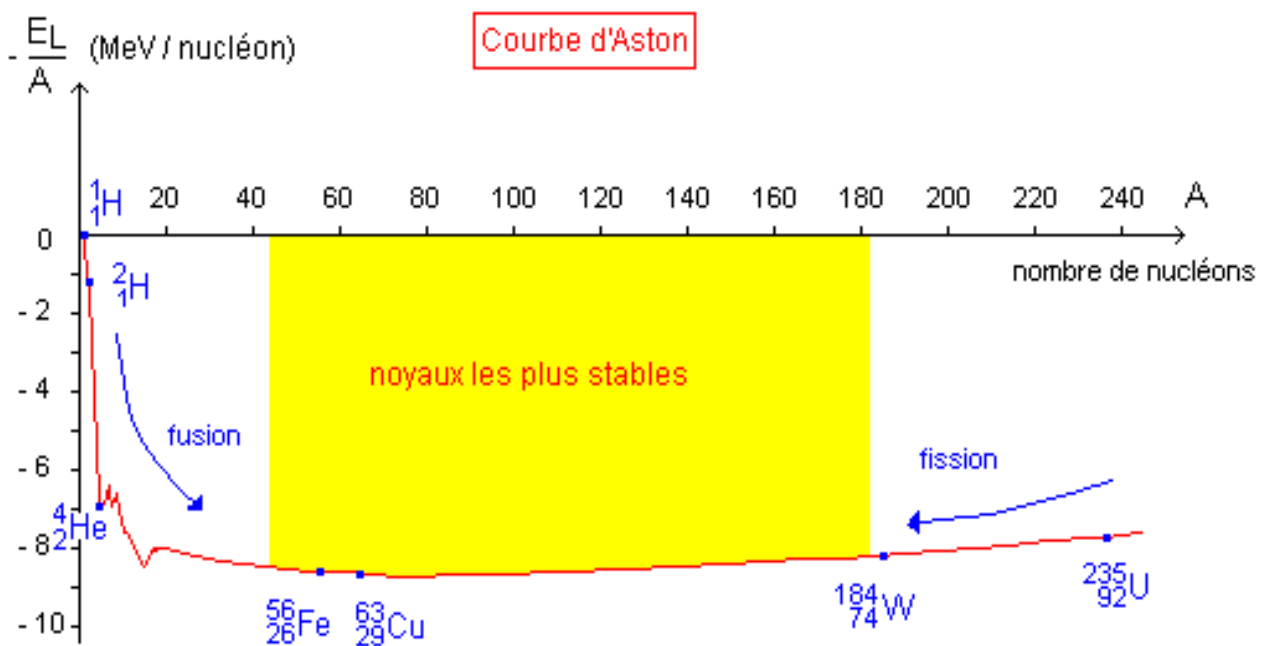
$$1,66 \cdot 10^{-27} \times (3 \cdot 10^8)^2 = 1,494 \cdot 10^{-10} \text{ J} = 933,75 \cdot 10^6 \text{ eV} \approx 933,8 \text{ MeV.}$$

En pratique l'énergie de cohésion du noyau augmente avec le nombre de nucléons. Pour comparer la stabilité des nucléides on rapporte l'énergie de cohésion à un nucléon (E/A).

Exemple : ${}^3_1\text{H}$ $E/A = 2,71 \text{ MeV/nucléon}$

${}^4_2\text{He}$ $E/A = 7,13 \text{ MeV/nucleon}$

${}^{238}_{92}\text{U}$ $E/A = 7,57 \text{ MeV/nucléon.}$



Energie de cohésion par nucléon (http://physique.chimie.pagesperso-orange.fr/TS_Physique/Physique_7_NOYAUX_MASSE_ENERGIE.htm)

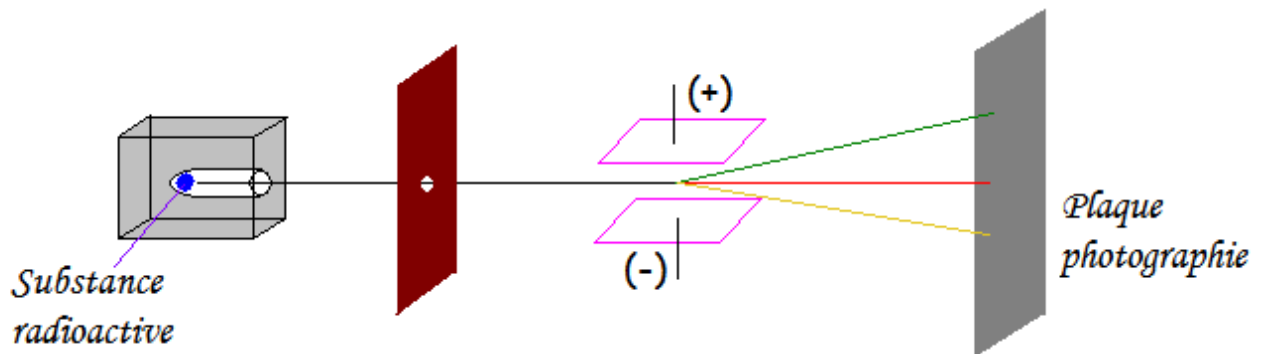
Partie I

Structure de l'atome

Chapitre II : Modèles de l'atome

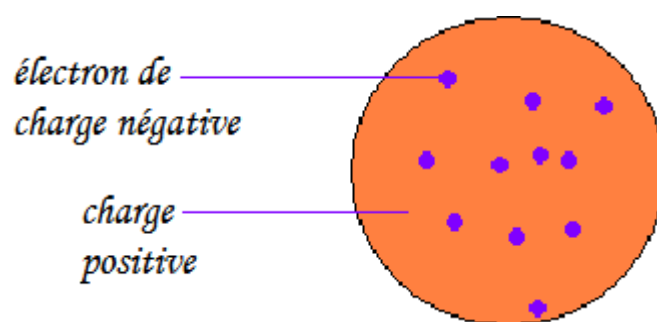
I- Premiers modèles

I-1 Modèle de Thomson



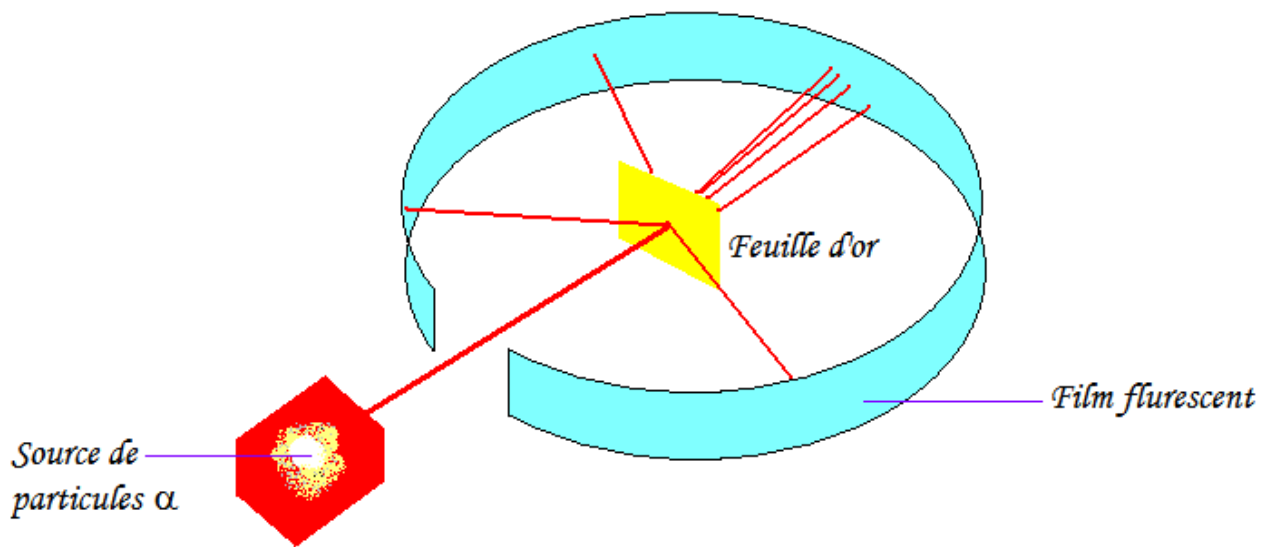
*Expérience mettant en évidence l'existence
de différents types de particules*

*Thomson J. (1856-1940 ; Prix Nobel 1906) a proposé que l'atome
serait une boule d'électricité positive à l'intérieur de laquelle
gravitent les électrons*



Structure de l'atome selon Thomson

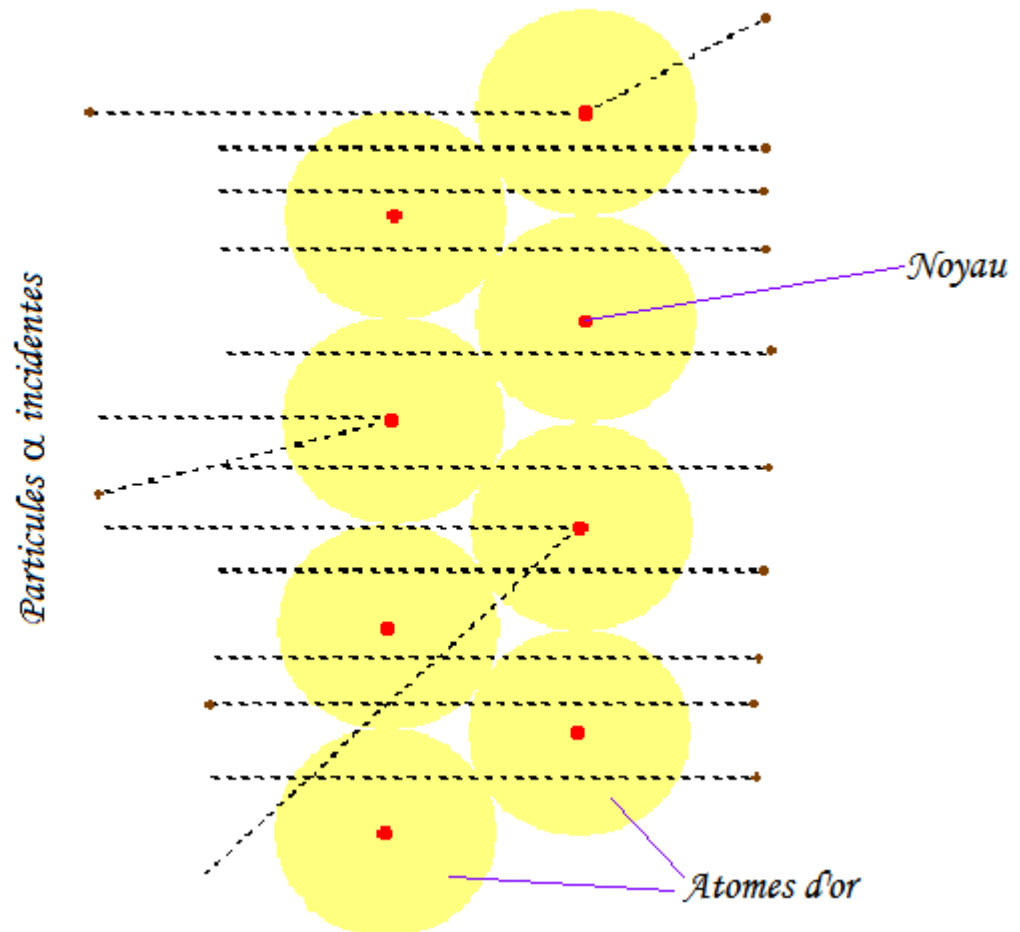
I-2 Modèle de Rutherford



*Expérience mettant en évidence la structure
lacunaire de la matière*

Les particules α sont chargées (+2). Cette expérience montre que la quasi-totalité des particules α atteint l'écran et une faible partie est faiblement déviée. Rutherford conclua alors que :

- la matière ne remplit pas uniformément le volume qu'elle occupe. Elle présente une structure lacunaire*
- le fait que peu de particules sont déviées et parfois reviennent en arrière, montre que la quasi-totalité de l'atome est vide et que les particules α ne rencontrent que rarement les charges positives.*



Représentation schématique des parcours des particules α

Rutherford déduit alors que :

- *la charge positive est concentrée dans un petit volume*
- *les électrons étant très légers, la masse est concentrée dans ce petit volume. Les électrons gravitent autour du noyau.*

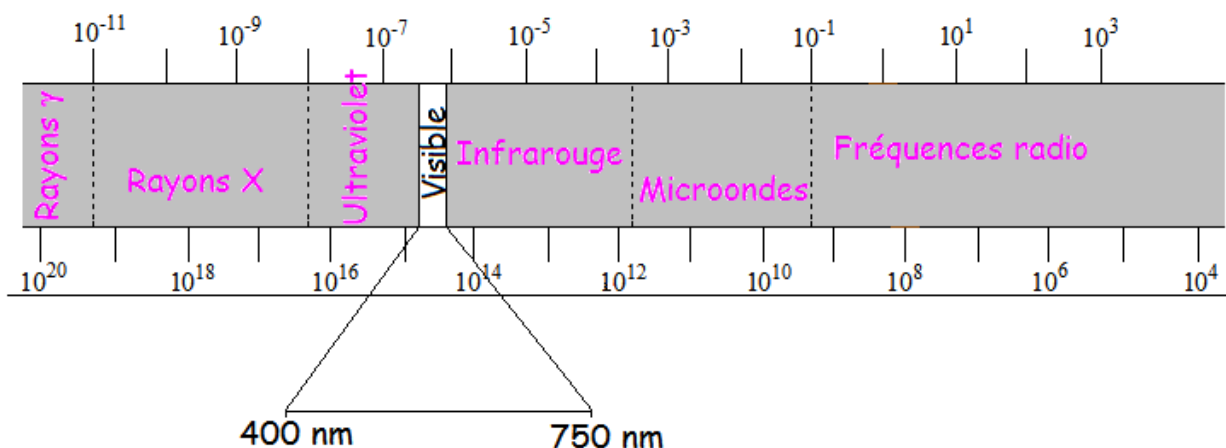
Remarque :

Pour compenser la force d'attraction, Rutherford proposa que les électrons soient animés d'un mouvement de rotation.

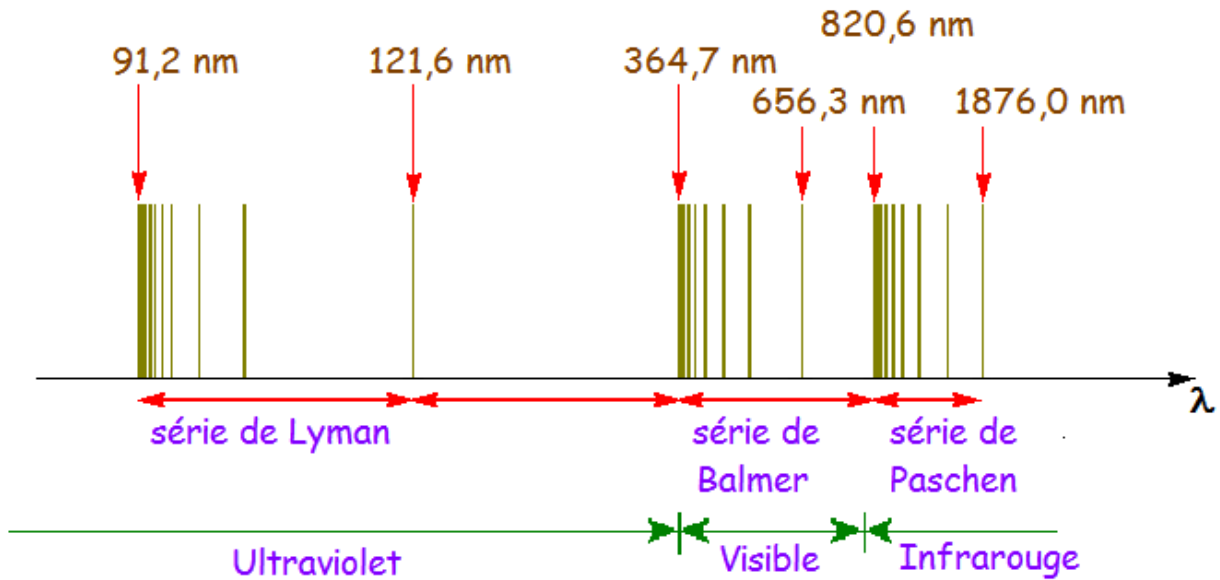
Faiblesse du modèle : un tel modèle s'est heurté aussitôt à une objection de taille ; contradiction avec la théorie classique du rayonnement électromagnétique. En effet, l'e- animé d'un mouvement de rotation doit émettre, d'après les lois de l'électromagnétisme, un rayonnement et donc perdre de l'énergie et finir par tomber sur le noyau.

I-3 Modèle de Bohr (1885-1962, Prix Nobel 1922)

a- Spectre de l'hydrogène



Différents domaines du rayonnement électromagnétique



Spectre d'émission de l'hydrogène

Le spectre d'émission de l'hydrogène montre l'existence uniquement de certaines raies. On dit que le spectre est discontinu. Un examen plus profond a montré que les longueurs d'onde des raies ne sont pas quelconques. En effet, on pouvait les calculer à l'aide d'une relation empirique simple, établie par Balmer :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

R_H : constante de Rydberg ; n : entier > 2 .

Cette formule empirique a été généralisée par la suite par Ritz :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad (n \text{ et } p \text{ des entiers } n < p)$$

6- Modèle de Bohr

Niels Bohr fut élève de Rutherford. En s'inspirant des théories de Rutherford et de l'étude du spectre d'émission de l'hydrogène, il propose un modèle atomique fondé sur la théorie des quanta qu'avait imaginé auparavant Max Planck (h , quantum d'action) et Albert Einstein (photon, quantification du rayonnement). Cette théorie dit que l'énergie comme la matière est discontinue). Bohr a énoncé des postulats :

- 1- Il existe dans l'atome planétaire des orbites privilégiées et que sur ces orbites l'électron ne rayonne pas.*
- 2- Par contre l'électron rayonne lorsqu'il passe d'une orbite privilégiée où l'énergie du système est E à une autre orbite privilégiée où l'énergie du système est E' ($E' < E$).*
- 3- L'énergie est émise sous forme de photon : $\nu = \frac{E - E'}{h}$.*

La quantification de l'énergie signifie aussi que le moment cinétique de l'e- est quantifié et ne peut prendre que des valeurs multiples de $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (postulat de Bohr).

$$m_e \cdot V_e \cdot r_n = n \frac{h}{2\pi} \quad (1)$$

Avec n un entier naturel.

Cette égalité constitue un trait de génie. En effet, elle fait le lien entre le moment cinétique exprimé dans le cadre de la mécanique

classique (Ancien) et la quantification des propriétés de la matière (Moderne).

D'autre part :

$$m_e \times \frac{V_e^2}{r_n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r_n^2} = K \times \frac{e^2}{r_n^2} \quad (2)$$

Égalité entre les forces auxquelles est soumis l'e-.

En élevant (1)² et en divisant par (2) on obtient :

$$m_e \cdot r_n = n^2 \times \frac{h}{4\pi^2} \times \frac{1}{K e^2} \quad \longrightarrow \quad r_n = \frac{n^2 \cdot h^2}{4\pi^2 \cdot m_e \cdot K \cdot e^2} = k \cdot n^2$$

Donc les orbites successives sont :

$$r_1 = k; r_2 = 4k; r_3 = 9k \dots$$

Pour $n = 1$; $r_1 = 0,53 \text{ \AA}$, c'est la première orbite de Bohr et l'expression de r_n devient :

$$r_n = 0,53 \cdot n^2 (\text{\AA}) = a_0 \cdot n^2 \quad (k = a_0 = \frac{\epsilon_0 \cdot h^2}{\pi \cdot m_e \cdot e^2} = 0,53 \text{\AA}).$$

$$E_T = E_n = E_p + E_c$$

Avec p : potentielle et c : cinétique.

$E_c = \frac{1}{2}mv^2$; E_p est le travail minimal qu'il faut fournir pour amener

l'e- de l'infini jusqu'à la distance r_n du noyau :

$$W = \int_{\infty}^{r_n} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r_n^2} dr = \int K \times \frac{e^2}{r_n^2} dr = -K \times \frac{e^2}{r_n}$$

Et d'après (2): $E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \times \frac{Ke^2}{r_n}$

Donc :

$$E_n = E_p + E_c = -\frac{Ke^2}{r_n} + \frac{1}{2} \times \frac{Ke^2}{r_n} = -\frac{Ke^2}{2r_n}$$

Et en remplaçant r_n on obtient : $E_n = -\frac{2\pi^2 \cdot m_e \cdot K^2 \cdot e^4}{n^2 \cdot h^2} = -\frac{k'}{n^2} = \frac{E_H}{n^2}$

Avec $k' = \frac{2\pi^2 \cdot m_e \cdot K^2 \cdot e^4}{h^2}$ ou bien $k' = \frac{m_e \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 \cdot h^2} = -E_H$.

$E_H = -k' = -13,6 \text{ eV}$. Donc on peut aussi écrire $E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$.

Donc lors d'une transition de l'e- (passage de l'e- d'un niveau à un autre) d'un niveau E_n à un niveau $E_{n'}$ une radiation est émise (si $E_n > E_{n'}$) ou absorbée (si $E_n < E_{n'}$). La variation d'énergie est donnée par :

$$\Delta E = |E_{n'} - E_n| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = k' \left| \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right| \xrightarrow{\text{green arrow}} \frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{k'}{hc} \left| \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right|$$

$\bar{\nu}$ est le nombre d'onde.

Avec : $\frac{k'}{hc} = \frac{2\pi^2 \cdot m_e \cdot K^2 \cdot e^4}{h^3 \cdot c} = \frac{m_e \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 \cdot h^3 \cdot c} = -\frac{E_H}{hc} = R_H$

R_H est la constante de Rydberg (unité en m^{-1}). Le modèle de Bohr a permis de déterminer la valeur de la constante de Rydberg.

Remarque : lorsque l'e- est au niveau $n = 1$ on dit qu'il est à l'état fondamental. Quand il est à un niveau $n > 1$ on dit qu'il est à l'état excité.

I-3-1 Séries de raies

On appelle séries de raies l'ensemble des raies qui correspondent au retour l'e- vers un niveau donné.

n	1	2	3	4	5
Série	Lyman 1916	Balmer 1885	Paschen 1908	Brckct 1922	Pfund 1924
Domaine spectral	U.V.	Visible	I.R.	I.R.	I.R.

Domaines des séries de raies de l'atome d'hydrogène

N.B. : Le domaine du visible se situe entre 400 et 750 nm.

Remarque : les relations établies ci-dessus sont relatives à l'atome d'hydrogène. Dans le cas des hydrogénoïdes les expressions de r_n et de

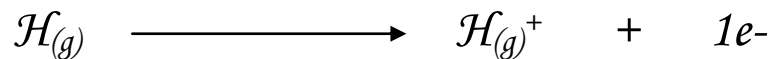
$$E_n \text{ deviennent : } r_n = \frac{a_o}{Z} n^2 \quad ; \quad E_n = E_H \times \frac{Z^2}{n^2}$$

***Ion hydrogénoïde** : ion possédant un seul électron et un noyau de charge $+Ze$.*

I-3-2 Energie d'ionisation de l'atome d'hydrogène

C'est l'énergie qu'il faut pour arracher l'e- et l'envoyer à l'infini.

Elle correspond à la réaction suivante :



$$EI = \Delta E = E_f - E_i = E_{n'} - E_n = E_{\infty} - E_1$$

$$= E_H \left(0 - \frac{1}{1^2}\right) = -E_H = 13,6 \text{ eV}.$$

***N.B. :** Le modèle de Bohr permet d'interpréter remarquablement le spectre d'émission de l'hydrogène.*

I-3-3 Limites du modèle de Bohr

- * ne peut être appliqué aux atomes polyélectroniques,*
- * ne peut expliquer le dédoublement des raies sous l'effet d'un champ magnétique (effet Zeeman).*

I-4 Modèle de Sommerfeld

Sommerfeld, pour remédier aux défaillances du modèle de Bohr, a remplacé les trajectoires circulaires par des trajectoires elliptiques (d'où l'introduction d'un autre nombre quantique) tout comme la

terre tourne autour du soleil. Mais le modèle ne permet pas de décrire correctement les gros atomes.

Ce modèle fut donc rapidement abandonné et remplacé par le modèle quantique.

II- Modèle quantique

II-1 Dualité onde-corpuscule

La lumière présente un aspect corpusculaire (grain ou photon) et un aspect ondulatoire. Ces deux aspects peuvent être reliés en utilisant les deux expressions de l'énergie lumineuse :

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda \quad \text{et} \quad \Delta E = mc^2 \quad (\text{relation d'Einstein})$$

Avec : h : constante de Planck

m : masse du photon

c : célérité de la lumière.

De ceci on déduit que : $\lambda = \frac{h}{m.c}$.

Relation associant onde et masse de la particule.

En 1924, L. de Broglie (1892-1987 ; Prix Nobel 1929) proposa de généraliser la dualité à toute particule.

L'aspect ondulatoire de l'e- par exemple (diffraction) a été confirmé par C. J. Davisson (1881-1958 ; Prix Nobel 1937) et L. H. Germer (1896-1971) en 1927.

La relation de de Broglie marque la naissance de la mécanique quantique ou mécanique ondulatoire.

II-2 Principe d'incertitude d'Heisenberg (1901-1976 ; Prix Nobel 1932)

Ce principe dit que l'on ne peut pas déterminer avec précision à la fois la position et la quantité de mouvement d'une particule :

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$$

Remarque : $\hbar$ ($\hbar = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s) est homogène à une action (énergie x temps ou longueur x quantité de mouvement). Elle représente le quantum d'action comme e représente le quantum de charge. Si dans un système une variable homogène à une action est de l'ordre de grandeur de $\hbar$, le recours à la mécanique quantique est inévitable.

II-3 Equation de Schrödinger (1887-1961 ; Prix Nobel 1932)

Le calcul de la probabilité de présence passe par la résolution d'une équation appelée équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 \cdot m} \Delta \Psi(x, y, z) + V \cdot \Psi(x, y, z) = E \cdot \Psi(x, y, z)$$

Ou bien : $H\Psi = E\Psi$

Avec
$$: H = -\frac{h^2}{8\pi^2 \cdot m} \Delta + V$$

Ψ : Fonction d'onde, appelée aussi fonction propre.

m : masse de la particule (e^- , proton ...).

V : énergie potentielle de la particule.

E : énergie totale de la particule correspondant à la fonction Ψ ,
appelée aussi valeur propre.

h : constante de Planck,

$\mathcal{H}$: Hamiltonien

Δ : le laplacien
$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \nabla^2$$

Remarque :

* la fonction d'onde Ψ doit répondre à un certain nombre de critères :

- dérivabilité,
- carré sommable,
- détermination unique en chaque point de l'espace.

II-3-1 Résolution de l'équation de Schrödinger à une dimension

Soit une particule de masse m se déplaçant selon l'axe Ox tels que $V(x) = 0$ ($0 \leq x \leq a$) et $V(x) = \infty$ pour $x < 0$ et $x > a$.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \times \frac{d^2}{dx^2} \quad \text{càd} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \times \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\Psi = 0 \quad \text{équation qu'on peut écrire sous la forme :}$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \alpha^2\Psi = 0 \quad (\text{avec } \alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}).$$

C'est une équation différentielle du second ordre dont les solutions sont de la forme : $\Psi = \mathcal{A} \sin(\alpha x + \phi)$.

La particule ne pouvant pas sortir de l'intervalle $[0, a]$ (condition physique), donc : $\Psi(0) = \Psi(a) = 0$.

$$\mathcal{D}'où : \quad x = 0, \Psi(0) = 0 \quad \longrightarrow \quad \phi = 0.$$

$$x = a, \Psi(\alpha) = 0 \quad \longrightarrow \quad \sin(\alpha a) = 0 \quad \longrightarrow \quad \alpha a = n\pi$$

(n étant un entier appelé nombre quantique).

$$\text{Donc : } \alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = n \frac{\pi}{a} \quad \text{d'où } E_n = \frac{\hbar^2}{8ma^2} n^2.$$

L'énergie est donc quantifiée.

La particule ne doit pas quitter l'intervalle $[0, a]$:

$$\int_0^a \Psi^2 dx = 1 = A^2 \int_0^a \sin^2(\alpha x) dx = \frac{A^2}{2} \int_0^a (1 - \cos(2\alpha x)) dx = \frac{A^2}{2} a \quad \text{d'où } \mathcal{A} = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(n \frac{\pi x}{a}).$$

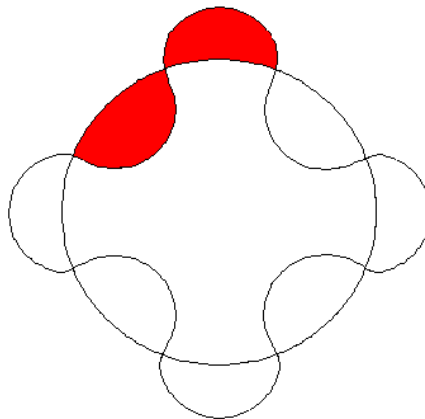
Remarque : si la résolution est faite à 2 dimensions deux nombres quantiques vont apparaître et trois à 3 dimensions.

II-3-2 Application à l'atome d'hydrogène

* Le noyau étant lourd (par rapport à l'e-), il est considéré comme fixe ($E_c = 0$; Approximation de Born-Oppenheimer).

* l'onde électromagnétique associée à l'e- est une onde stationnaire. Son amplitude en chaque point de l'espace est indépendante du temps. De ce fait, elle sera fonction uniquement de x , y et z .

Remarque : pour que l'onde associée à l'électron soit stationnaire il faut que la relation suivante soit satisfaite : $2.\pi.r = n.\lambda$.



Nombre de longueur d'onde doit être entier

L'énergie potentielle de l'e- : $E_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r}$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$-\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \Delta + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right) \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z).$$

En coordonnées sphériques :

$$-\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \Delta + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right) \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi)$$

L'utilisation des coordonnées sphériques est plus commode et on montre que : $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r).Y(\theta, \varphi)$.

Avec $R(r)$ la partie radiale et $Y(\theta, \varphi)$ la partie angulaire.

La résolution de cette équation conduit à l'introduction de trois paramètres appelés nombres quantiques : n , l et m_l .

n : nombre quantique principal (n entier naturel non nul)

l : nombre quantique secondaire ou azimuthal ($0 \leq l < n$)

m_l : nombre quantique magnétique ($-l \leq m_l \leq l$).

N.B. : $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r).Y_{l,m_l}(\theta, \varphi).$

Les valeurs propres sont de la forme :

$$E_n = -\frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \times \frac{1}{n^2} \quad (\text{cas de l'hydrogène}) ;$$

$$E_n = -\frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \times \frac{Z^2}{n^2} \quad (\text{cas d'un hydrogénoïde}).$$

Expressions identiques à celles obtenues par Bohr dans son modèle.

Les fonctions d'ondes correspondantes sont données dans le tableau ci-dessous.

n	ℓ	m_ℓ	O.A.	Partie radiale	Partie angulaire
1	0	0	1s	$2.(Z/a_0)^{1.5}.\exp(-Z.r/a_0)$	$1/(4\pi)^{0.5}$
2	0	0	2s	$[1/(2)^{0.5}].(Z/a_0)^{1.5}.[1-(Z.r/2.a_0)].\exp(-Z.r/2.a_0)$	$1/(4\pi)^{0.5}$
2	1	0	$2p_z$	$[1/[2.(6)^{0.5}]].(Z/a_0)^{1.5}.(Z.r/a_0).\exp(-Z.r/2.a_0)$	$(3/4\pi)^{0.5}.\cos\theta$
2	1	1	$2p_x$	$[1/[2.(6)^{0.5}]].(Z/a_0)^{1.5}.(Z.r/a_0).\exp(-Z.r/2.a_0)$	$[(3/4\pi)^{0.5}.\sin\theta.\cos\phi]$
2	1	-1	$2p_y$	$[1/[2.(6)^{0.5}]].(Z/a_0)^{1.5}.(Z.r/a_0).\exp(-Z.r/2.a_0)$	$[(3/4\pi)^{0.5}.\sin\theta.\sin\phi]$

Remarque:

- les expressions données ci-dessus sont relatives à un ion hydrogénoïde de numéro atomique Z .
- Ψ n'a pas de signification physique, mais $|\Psi|^2$ en a , elle représente la densité de probabilité de présence de l'e- (ou simplement densité électronique) au point considéré.

$dP = |\Psi|^2.dv$ représente la probabilité de trouver l'e- dans l'élément de volume dv .

- les fonctions d'ondes sont appelées aussi orbitales atomiques (O.A). A chaque orbitale atomique correspond un triplet (n, ℓ, m_ℓ) . Une orbitale atomique est désignée par na_ℓ avec :

* $n = 1, 2, 3 \dots$

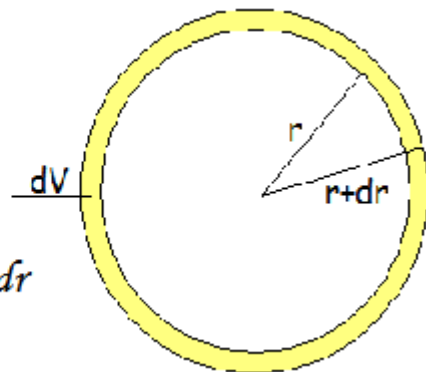
* $a = s, p, d, f \dots$ (ces lettres correspondent à des termes spectroscopiques ; single, principal ...).

* $b =$ axes de coordonnées qui définissent la symétrie de l'O.A.

II-4 Densité de probabilité

Au lieu de donner la probabilité de trouver l'e- en un point donné, il est plus intéressant de la donner en n'importe quel point situé à une distance r du noyau (sur une sphère de rayon r). Ceci permet de répondre à la question de savoir à quel distance du noyau l'e- se trouve le plus souvent.

La probabilité dans un élément
de volume dV compris entre
deux sphères de rayon r et $r+dr$
est donnée par : $dP = \Psi^2 \cdot dV = \Psi^2 \cdot 4\pi r^2 dr$
 $\mathcal{D}(r) = dP/dr = \Psi^2 \cdot 4\pi r^2$

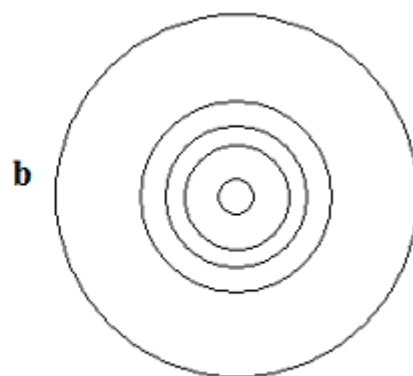
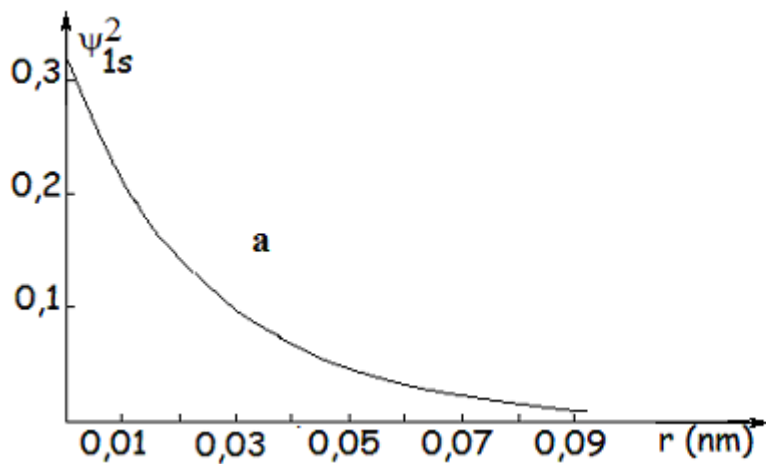


$\mathcal{D}(r)$ est appelée densité radiale de probabilité de présence. C'est aussi la probabilité de trouver l'électron sur la sphère de rayon r .

II-4-1 Etude de quelques orbitales atomiques

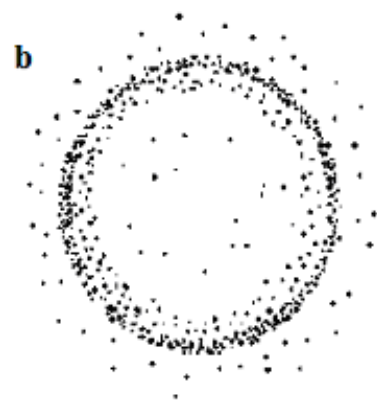
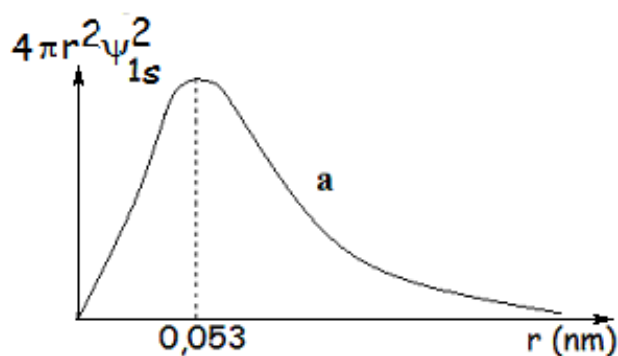
a- Orbitale atomique 1s

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi \times a_0^3}} \times e^{-\frac{r}{a_0}}$$



Orbitale atomique 1s de H : a) Ψ_{1s}^2 en fonction de r.

b) Cercles (sphères) d'isodensité.



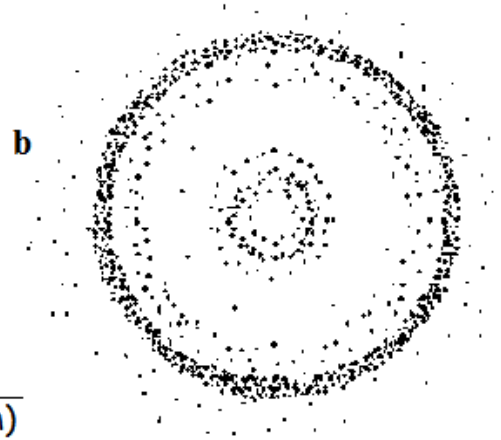
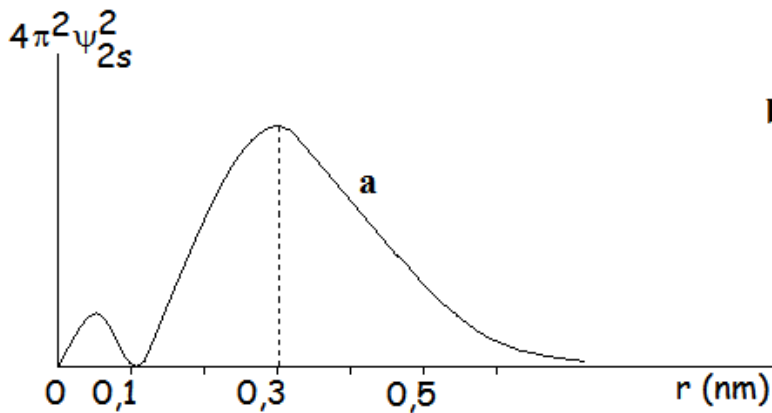
Orbitale atomique 1s de H : variation de la densité radiale de probabilité en fonction de r.

Dans le tableau ci-dessous sont données les probabilités de présence de l'e- dans des sphères ayant différents rayons r (cas de 1s).

$r \text{ (nm)}$	0,026	0,106	0,167	∞
Probabilité	0,08	0,76	0,95	1,00

6- Orbitale atomique 2s

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi \times a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \times e^{-\frac{r}{2a_0}}$$



Orbitale atomique 2s de l'hydrogène :

- a) Densité radiale de probabilité
- b) Représentation symbolique de la densité radiale de probabilité.

★ *sphère nodal* : c'est une sphère sur laquelle la probabilité de trouver l'e- est nulle.

II-5 Représentation graphique des orbitales atomiques

✧ *nombre quantiques*

Les nombres quantiques caractérisent l'état de l'e- dans une orbitale donnée (*N.B.* : fonction d'onde = orbitale).

- **Nombre quantique principale n** : il caractérise la couche électronique $n = 1, 2, 3 \dots$. Ces valeurs correspondent respectivement à K, L, M, N....
- **Nombre quantique secondaire ou azimutal ; l** : ce nombre exprime le fait que le moment cinétique est quantifié. l donne la forme du volume occupé par l'e-.

$l = 0$: l'orbitale atomique est sphérique (orbitales ns)

$l = 1$: l'orbitale a la forme d'un haltère (orbitales np)

$l = 2$: l'orbitale a la forme de deux haltères croisés exceptée l'orbitale d_{z^2} (orbitales nd)

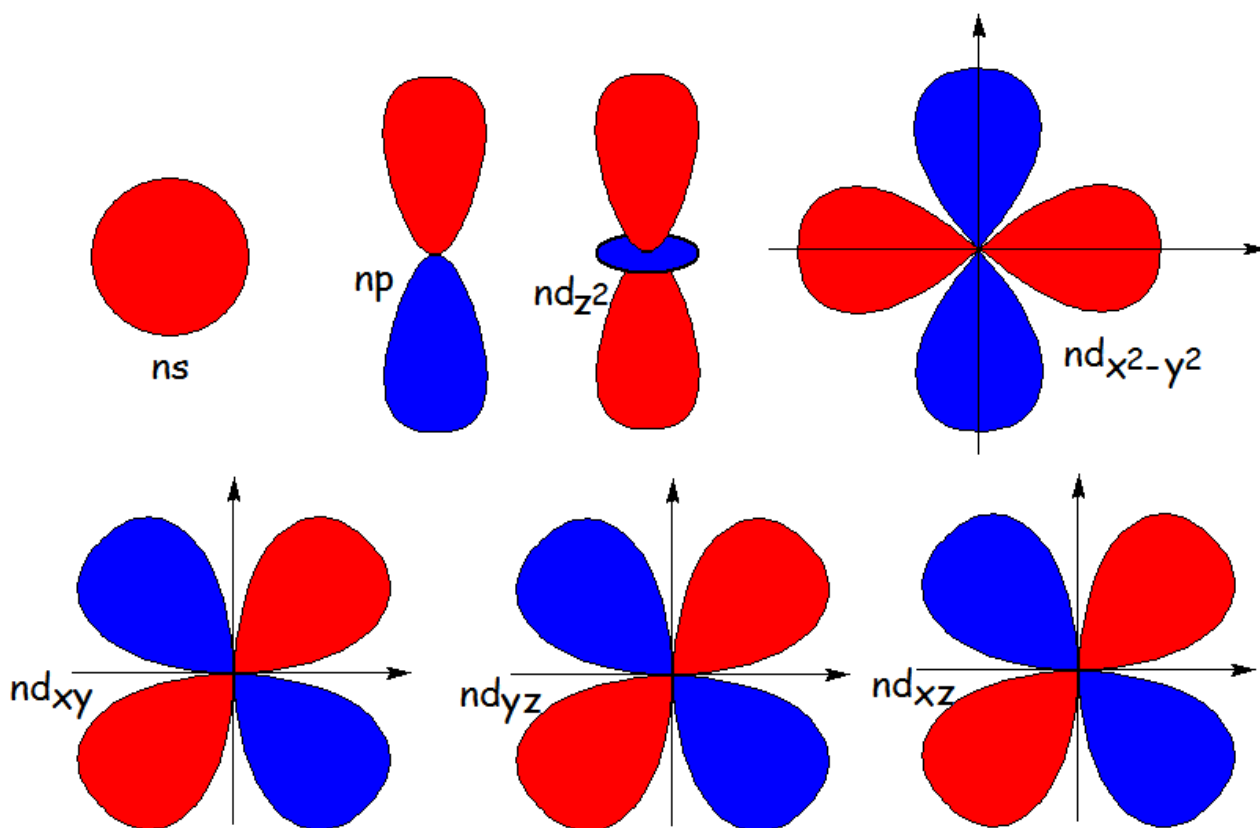
- **Nombre quantique magnétique m_l** : ce nombre quantifie la composante du moment cinétique par rapport à l'axe Oz. Il permet de connaître l'orientation de l'orbitale atomique dans l'espace.

Remarque : Pour une valeur donnée de n il y a n valeurs possibles de l et pour une valeur donnée de l il y a $2l+1$ valeurs possibles pour m_l . Au total pour une valeur donnée de n il existe n^2 paires de valeurs (l, m_l) soit n^2 états (n, l, m_l) qui ont la même énergie. On dit que ces états sont n^2 fois dégénérés.

- **Nombre quantique de spin m_s** : un certain nombre de faits expérimentaux et théoriques ont montrés que les trois nombres quantiques (n, l, m_l) sont insuffisants pour décrire l'état d'une

particule. On a introduit alors le nombre quantique de spin m_s (moment cinétique intrinsèque) qui correspond à la rotation de l'e- autour de lui-même. m_s ne peut prendre que deux valeurs $\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$.

Les orbitales atomiques ns ne dépendent que de r . Elles présentent alors une symétrie sphérique. Par contre les orbitales atomiques p et d elles dépendent de r , θ et φ .



Représentation graphiques des orbitales atomiques.

Remarque :

- Plan nodal : c'est un plan dans lequel la probabilité de trouver l'e- est nulle.

- Le signe (+ (rouge) ou – (bleu)) indiqué sur le lobe est celui de $\mathcal{Y}(\theta, \varphi)$, par contre la représentation est celle de Ψ^2 .

II-6 Application aux atomes polyélectroniques

Dans ce cas, en plus de l'interaction électron-noyau, il y a l'interaction électron-électron et le problème devient compliqué.

* Système à deux électrons

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}(\Delta_1 + \Delta_2)\Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}\Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}\Psi + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1 r_2}\Psi = E\Psi$$

ou bien :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}(\Delta_1 + \Delta_2) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_1 r_2} \right) \right] \Psi = E\Psi$$

Δ_i : est le laplacien relatif à l'électron i ,

$\frac{Ze^2}{r_i}$: interaction coulombienne entre le noyau et l'e i ,

$\frac{e^2}{r_{ij}}$: interaction coulombienne entre les deux e,

E : énergie totale.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes polyélectroniques d'une façon rigoureuse n'est pas possible, on fait alors des approximations. L'une d'elle consiste à ajouter un potentiel globalement nul : $(\mathcal{V}'_{r1} + \mathcal{V}'_{r2}) - (\mathcal{V}_{r1} + \mathcal{V}_{r2}) = 0$.

On pose : $H_1 = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} (\Delta_1 + \Delta_2) + (V_{r1} + V_{r2})$

Et $H_2 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_1 r_2} \right) - (V_{r1} + V_{r2})$

$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$, et $\mathcal{V}_r$ est choisi de telle sorte que $\mathcal{H}_2$ tend vers 0.

D'où : $-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_1 r_2} \right) = (V_{r1} + V_{r2})$

$\mathcal{V}_r$ a une expression coulombienne : $V_r = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{Z^* e^2}{r}$

et $\mathcal{H}$ devient :

$H = H_1 = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z^* e^2}{r_1} + \frac{Z^* e^2}{r_2} \right).$

D'où :

$$\mathcal{H} = \underbrace{\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \Delta_1 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{Z^* e^2}{r_1} \right)}_{\mathcal{H}_{01}} + \underbrace{\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \Delta_2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{Z^* e^2}{r_2} \right)}_{\mathcal{H}_{02}}$$

Ce sont deux hamiltoniens monoélectroniques :

- pour $l' = 1$: $\mathcal{H}_{01}\phi_1 = \mathcal{E}_{01}\phi_1$ avec $\phi_1 = \phi_{n1, l1, m1}$
- pour $l' = 2$: $\mathcal{H}_{02}\phi_2 = \mathcal{E}_{02}\phi_2$ avec $\phi_2 = \phi_{n2, l2, m2}$.

Et ψ fonction d'onde totale est : $\psi = \phi_1 \times \phi_2$.

Tout se passe comme si l'électron i est dans un champ ponctuel de charge fictive $Z^* e$ ($Z^* < Z$). C'est l'effet d'écran de Slater :

$Z^* = Z_{\text{eff}} = Z - \sum \sigma$ (σ : constante d'écran)

L'expression de l'énergie d'un e^- pour un atome polyélectronique devient alors :

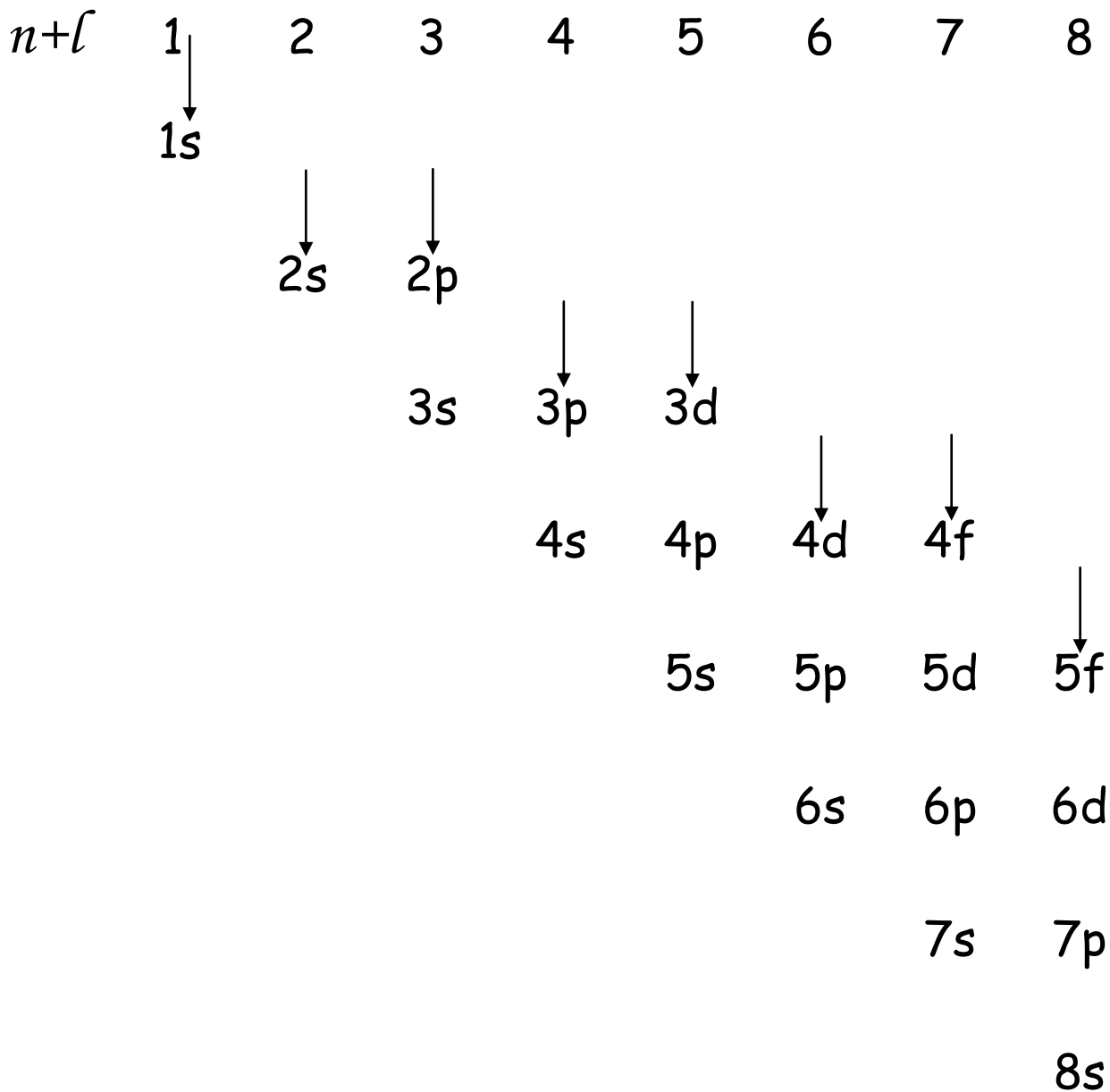
$$E_n = E_H \times \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2}$$

Des règles, dites de Slater, permettent de calculer σ .

III- Structure ou configuration électronique

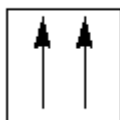
III-1 Principe de stabilité

Les électrons occupent les couches et sous couches dans l'ordre croissant des niveaux d'énergie. Le remplissage se fait dans l'ordre $(n+l)$ croissant et pour une même valeur de $(n+l)$ le remplissage se fait selon n croissant. En pratique on utilise la méthode (règle) de Klechkowski. C'est une méthode empirique.



III-2 Principe d'exclusion de Pauli

Les fonctions d'onde décrivant l'état de deux électrons doivent différer au moins par un nombre quantique. Ou bien deux électrons ne peuvent avoir leurs 4 nombres quantiques identiques.



représentation fausse

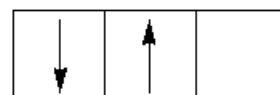
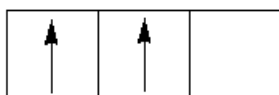
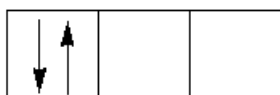


représentation correcte

N.B. : on représente aussi une orbitale par un carré appelé case quantique.

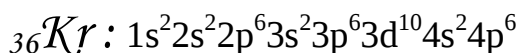
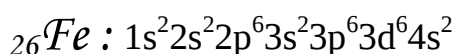
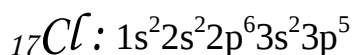
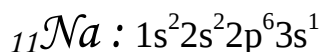
III-3 Règle de Hund

Exemple :



Règle : à l'état fondamental les atomes présentent sur la sous-couche externe le maximum d'e- célibataires qui occupent le plus grand nombre d'orbitales avec des spins parallèles (figure du milieu).

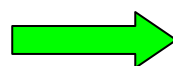
Exemples : $_{17}\text{Cl}$; $_{11}\text{Na}$; $_{26}\text{Fe}$; $_{36}\text{Kr}$.



Remarque : Il existe des configurations inexpliquées par le modèle ($\text{Cr}(24)$; $\text{Cu}(29)$; $\text{Ag}(47)$...).

$\text{Cu}(29) : [\text{Ar}] 3d^9 4s^2$ prévue par les règles

$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ configuration expérimentale.

 *La configuration stable est celle pour laquelle la sous-couche d est remplie ou à moitié remplie.*

Dans le cas des sous-couches f, les configurations en f^0 , f^7 et f^{14} sont préférées.

Couche de valence (couche externe) : c'est la couche de n le plus élevé. Cependant, si la sous-couche $(n - 1)d$ est en cours de remplissage elle fait partie de la couche de valence.

Exemples : Na (3s); Cl (3s3p); Fe (3d4s); Kr (4s4p).

Electrons de valence : ce sont les électrons de la couche de valence.

partie I

Structure de l'atome

Chapitre III :

Classification périodique des éléments

(Tableau périodique)

I- Introduction

La première tentative de classification des éléments a été faite sur la base des masses atomiques. Mais, la classification la plus satisfaisante et qui ressemble beaucoup à la classification actuelle est celle publiée par Mendeleïev (1843-1907). Ce chimiste a eut l'idée de modifier l'ordre de certaines masses atomiques (Ex: Co(58,93) et Ni(58,69)) de sorte à ranger dans la même colonne les éléments ayant des propriétés chimiques voisines. Il a même prévu l'existence d'éléments qui ont été découverts par la suite. C'est le cas par exemple du Germanium (*eka-silicium* pour Mendeleïev). Il a même prédit les propriétés de cet élément à partir de celles du C et du Si.

Propriétés	Prédiction 1869 <i>Eka-silicium</i>	Découverte 1886 Germanium
Masse atomique (g/mol)	72	72,59
Masse volumique ρ (g/cm ³)	5,5	5,32
Point de fusion (°C)	élevé	937
Aspect	Gris foncé	gris

N. B. : A l'époque, il n'était question ni d'e-, ni de protons, ni de neutrons.

Actuellement la classification périodique est faite sur la base de Z croissant. La méthodologie repose sur trois points simples :

- les éléments sont rangés dans un tableau selon Z croissant,
- les lignes (périodes) correspondent au remplissage de niveaux d'énergie voisins. Au sein de chaque ligne le remplissage commence par ns et se termine par np ,
- les colonnes correspondent aux éléments ayant même configuration électronique de valence.

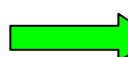
N. B. : la couche de valence est responsable des propriétés chimiques, donc les éléments d'une même colonne ont des propriétés chimiques voisines.

➤ Description du tableau périodique

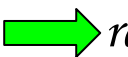
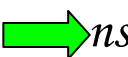
Pour des raisons pratiques, la version actuelle du T.P., comprend 18 colonnes ($(n-2)f$ à part).

❖ Colonnes, groupes ou familles

Colonnes 1 et 2  remplissage de ns  ns^x .

Colonnes 3 à 12  remplissage de $(n-1)d$  $(n-1)d^x ns^y$.

Avec $x \leq 10$ et $y = 1$ ou 2 sauf dans le cas du palladium où c'est $4d^{10} 5s^0$.

Colonnes 13 à 18  remplissage de np  $ns^2 (n-1)d^{10} (n-2)f^{14} np^x$.

N. B. : les colonnes $(n-2)f$ (avec $n > 5$) sont mises à part.

❖ Lignes ou périodes (7 périodes)

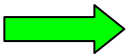
					Nbre d'e-
1 ^{ère} période ($n = 1$)	1s				2
2 ^{ème} période ($n = 2$)	2s			2p	8
3 ^{ème} période ($n = 3$)	3s			3p	8
4 ^{ème} période ($n = 4$)	4s		3d	4p	18
5 ^{ème} période ($n = 5$)	5s		4d	5p	18
6 ^{ème} période ($n = 6$)	6s	4f	5d	6p	32
7 ^{ème} période ($n = 7$)	7s	5f	6d	7p	32

Conclusion : le tableau périodique peut être décomposé en quatre blocs :

Bloc s : - famille des alcalins (ns^1); sont de très bons réducteurs.

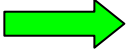
Ex. : Rb : [Kr] 5s¹

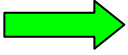
- famille des alcalino-terreux (ns^2); sont de bons réducteurs (excepté Be). Ex. : Ba : [Xe] 6s².

Bloc p : - ns^2np^1  famille du bore.

- ns^2np^2  famille du carbone.

- ns^2np^3  famille de l'azote.

- ns^2np^4  famille de l'oxygène (chalcogènes).

- ns^2np^5  famille du fluor (halogènes).

- $ns^2 np^6$  famille du néon (gaz rares). Ces éléments présentent une stabilité remarquable.

Bloc d : $(n-1)d^x ns^y$; avec $x \leq 10$.

Il contient les éléments de transition. C'est de loin le bloc le plus complexe du T. P.

Définition : Un élément de transition est un élément dont la sous-couche d est incomplète ou bien peut donner naissance à un ou plusieurs cations stables à sous-couche d incomplète.

Exemples : Cu ($Z = 29$) $[Ar] 3d^{10} 4s^1$.

Cu^+ $[Ar] 3d^{10}$.

Cu^{2+} $[Ar] 3d^9$.  Cu élt de transition.

Zn ($Z = 30$) $[Ar] 3d^{10} 4s^2$.

Zn^{2+} $[Ar] 3d^{10}$.  Zn n'est pas un élément de transition.

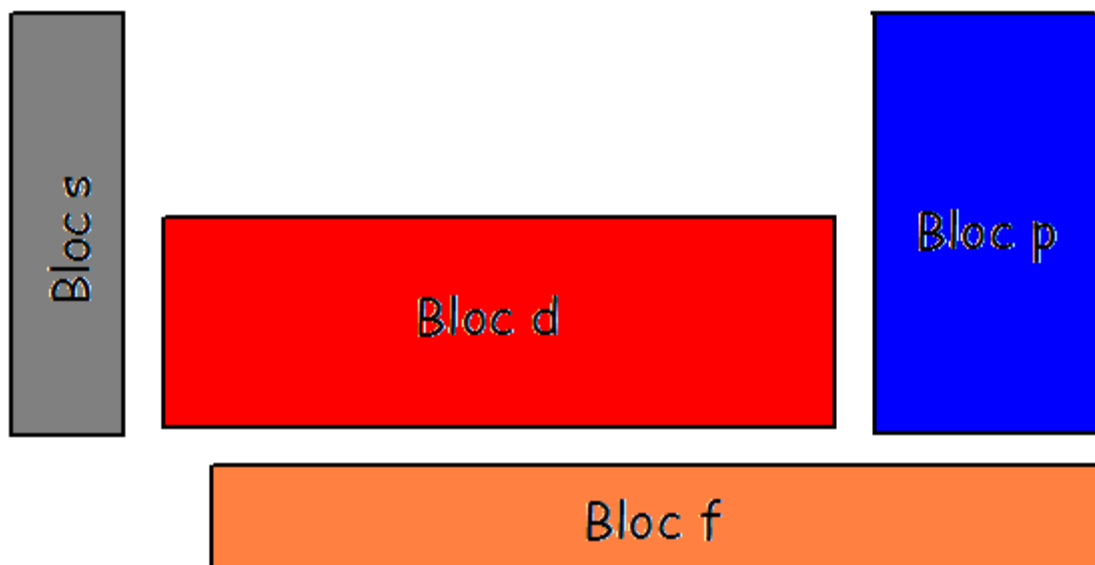
Remarque :

Les orbitales $(n-1)d$ sont complexes du fait qu'elles soient incomplètement remplies et d'énergie voisines à celles des orbitales ns . Il existe de nombreuses possibilités de réarrangement des e^- qui donnent naissance à de très nombreux degrés d'oxydation stables.

Bloc f : $(n-2)f^x (n-1)d^0 ns^2$ ou $(n-2)f^x (n-1)d^1 ns^2$ avec $x \leq 14$.

- remplissage de la sous-couche $4f$  Lanthanides.

- remplissage de la sous-couche 5f → Actinides.



Remarque : de façon générale les éléments du tableau périodique sont soit des métaux, des non-métaux ou des métalloïdes.

Règle de Sanderson : un élément est métallique si le nombre d'e- de sa couche de n le plus élevé est $\leq n$ (à l'exception de l'hydrogène et du germanium qui vérifient cette condition mais ne sont pas des métaux).

Métal → nombre d'e- dans n (n plus élevé) $\leq n$.

II- Evolution de quelques propriétés dans le T.P.

Les propriétés chimiques et certaines propriétés physiques des éléments dépendent du nombre et de la disposition des électrons de la couche de valence. De ce fait, des éléments d'une même colonne

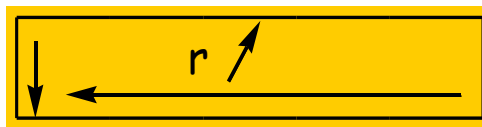
auront des propriétés voisines. La réactivité dépend, entre autres, de quatre paramètres.

II-1 Rayon

La dimension d'un atome (ou ion) est un paramètre important en chimie : formation de structure cristalline, d'alliage ...

Le rayon dépend essentiellement de n et de Z :

- Le long d'une période $r \searrow$ car $n = \text{cste}$ et $Z_{\text{eff}} \nearrow$.
- Le long d'une colonne $n \nearrow$ et $Z_{\text{eff}} \nearrow$ (très faiblement), mais l'effet de n l'emporte, donc $r \nearrow$.



Exemples :

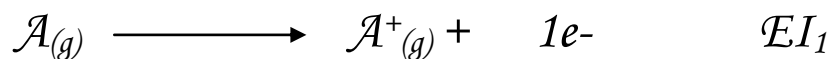
Li : 1,34	C : 0,77	O : 0,73
Na : 1,54	r (covalent en Å)	
Rb : 2,16		

Remarques :

- Dans le cas des éléments de transition, la variation de r est moins importante ($Z_{\text{eff}} \sim \text{cste}$).

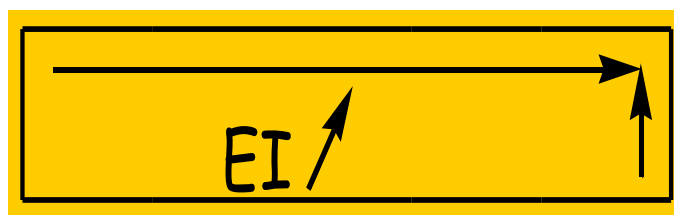
- L'ajout d'un ou plusieurs e^- $\longrightarrow \sigma \nearrow \longrightarrow Z_{eff} \searrow \longrightarrow r \nearrow$ donc les anions sont toujours plus gros que les atomes neutres correspondants. Exemple : F ($r = 0,74 \text{ \AA}$) ; F^- ($r = 1,36 \text{ \AA}$).
- Inversement, les cations sont toujours plus petits que les atomes correspondants. Exemple : Li ($r = 1,34 \text{ \AA}$) ; Li^+ ($r = 0,60 \text{ \AA}$).
- Le rayon ionique des ions de même configuration électronique qu'un gaz rare diminue quand Z augmente. Exemple : Cf ($r = 1,81 \text{ \AA}$) ; K^+ ($r = 1,33 \text{ \AA}$).

II-2 Energie (potentiel) d'ionisation



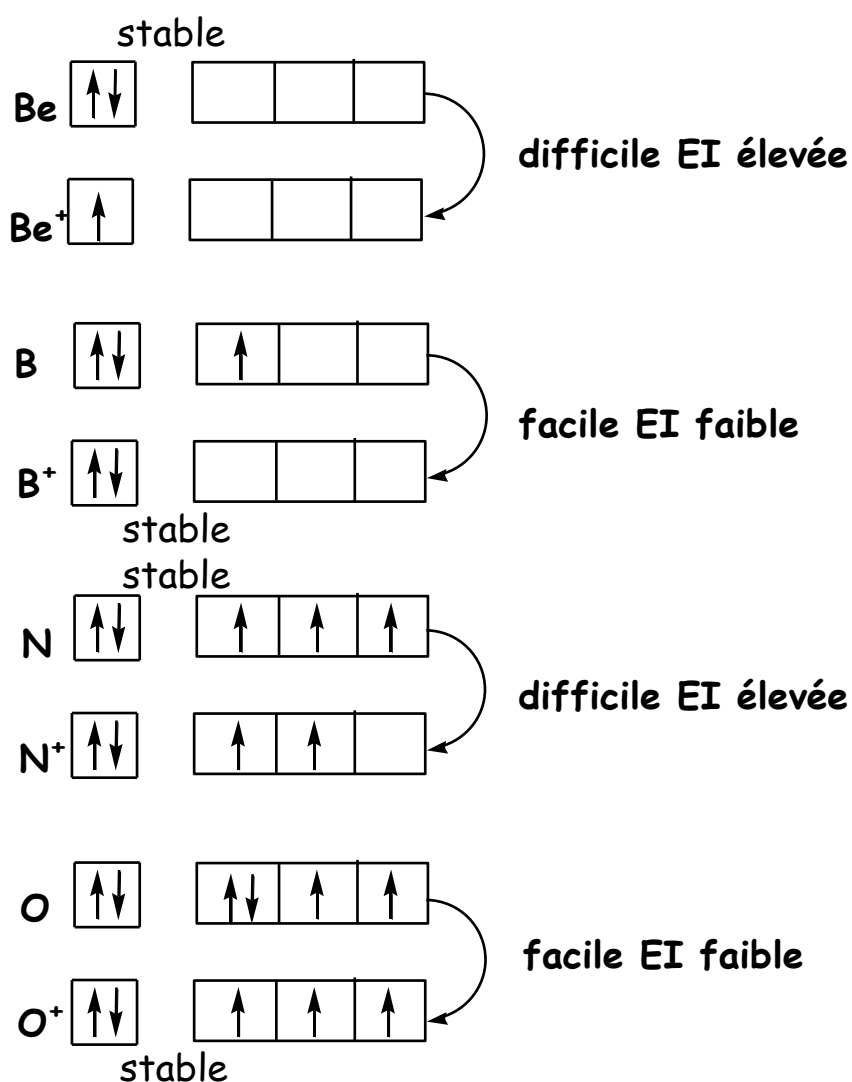
N.B. : l' e^- arraché se trouve sur le dernier niveau d'énergie occupé dans l'atome à l'état fondamental.

EI varie en sens inverse que celui de r . En effet, plus l' e^- est proche du noyau plus il est difficile de l'arracher.



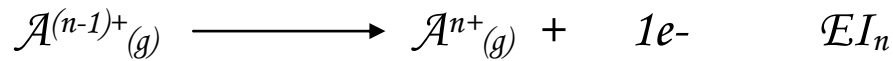
<i>Li</i> 5,4	<i>Be</i> 9,3	<i>B</i> 8,3	<i>C</i> 11,3	<i>N</i> 14,5	<i>O</i> 13,6	<i>F</i> 17,4	<i>Ne</i> 21,6
<i>Na</i> 5,1	EI_1 en eV/atome						
<i>K</i> 4,3							
<i>Rb</i> 4,2							
<i>Cs</i> 3,9							

Les anomalies qui apparaissent dans le cas de *Be* et *N* d'une part et *B* et *O* d'autre part peuvent être expliquées par :



En effet, les atomes ou ions possédant une sous-couche totalement remplie ou à moitié remplie présentent une certaine stabilité.

Remarque : on définit aussi l'énergie de $n^{\text{ième}}$ ionisation :



Il est clair que $EI_1 < EI_2 < EI_3 \dots < EI_n$.

Exemple :

Bore : $EI_1 = 801$; $EI_2 = 2427$; $EI_3 = 3660$ (Kj/mol).

II-2-1 Méthode de calcul de l'énergie d'ionisation

L'énergie d'ionisation peut être déterminée par calcul de la différence d'énergie électronique entre les deux espèces mises en jeu dans la réaction. Or la valeur de l'énergie d'un e^- est donnée par

l'expression : $E_n = E_H \times \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2}$ et $Z_{\text{eff}} = Z - \sum \sigma_j$. donc le calcul de E_n

revient à la détermination des σ_i .

• Règles de Slater

Le calcul des σ par la méthode de Slater repose sur l'idée intuitive que l'effet d'écran exercé par l' $e^- j$ sur l' $e^- i$ dépend de la position relative de ces deux e^- . La démarche est la suivante :

1- on répartit les O.A. en plusieurs groupes :

$(1s); (2s, 2p); (3s, 3p); (3d); (4s, 4p); (4d); (4f); (5s, 5p); (5d)$
 ...

2- la constante d'écran de l'e- i situé sur l'O.A. i est obtenue en additionnant les effets d'écran exercés par les autres e- j :

* pour un e- i de l'O.A. 1s il subit un effet d'écran exercé par l'autre e- 1s égale à 0,30 ($\sigma_{j \rightarrow i} = 0,30$),

* pour un e- i situé sur une O.A. ns ou np il subit un effet d'écran exercé par l'e- j de l'O.A. de nombre quantique principal n' donné par :

$$- \sigma_{j \rightarrow i} = 1 \quad \text{si } n' < n-1$$

$$- \sigma_{j \rightarrow i} = 0,85 \quad \text{si } n' = n-1,$$

$$- \sigma_{j \rightarrow i} = 0,35 \quad \text{si } n' = n,$$

$$- \sigma_{j \rightarrow i} = 0 \quad \text{pour les groupes supérieurs.}$$

* pour un e- i de l'O.A. nd ou nf, il subit un effet d'écran exercé par l'e- j donné par :

$$- \sigma_{j \rightarrow i} = 0,35 \quad \text{si les e- i et j sont du même groupe,}$$

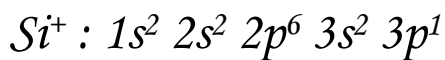
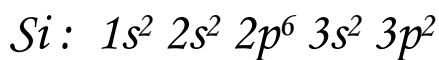
$$- \sigma_{j \rightarrow i} = 1 \quad \text{pour tous les e- j se trouvant dans des groupes inférieurs.}$$

$$- \sigma_{j \rightarrow i} = 0 \quad \text{pour tous les e- j se trouvant dans des groupes supérieurs.}$$

Electron i Electron j	1s	ns, np	nd, nf
$n' < n-1$	-	1	1
$n' = n-1$	-	0,85	1
$n' = n$	0,30	0,35	0,35 <u>même groupe</u>
Groupes supérieurs	0	0	0

Règles de Slater pour le calcul des facteurs d'écran $\sigma_{j \rightarrow i}$.

Application : déterminer l'énergie de 1^{ère} ionisation du silicium ($Z = 14$). Comparer avec la valeur expérimentale ($EI_1 = 8,2 \text{ eV}$).



$$E(\text{Si}) = 2E_{1s} + 6E_{2s2p} + 4E_{3s3p}$$

$$E(\text{Si}^+) = 2E'_{1s} + 6E'_{2s2p} + 3E'_{3s3p}$$

Ces deux entités (Si et Si⁺) ne diffèrent que par les e- de valence donc $E_{1s} = E'_{1s}$ et $E_{2s2p} = E'_{2s2p}$.

$$\text{Donc : } EI_1 = E(\text{Si}^+) - E(\text{Si}) = 3E'_{3s3p} - 4E_{3s3p}.$$

$$\text{Or } E_n = E_H \times \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2} \text{ et } Z_{\text{eff}} = Z - \sum \sigma_j$$

Dans Si :

$$\sigma_{3s} = \sigma_{3p} = (2 \times 1) + (8 \times 0,85) + (3 \times 0,35) = 9,85.$$

$$\text{Donc : } Z_{\text{eff}(3s)} = Z_{\text{eff}(3p)} = 14 - 9,85 = 4,15.$$

$$d'o\grave{u} : E_{3s} = E_{3p} = -13,6 \times \left(\frac{4,15}{3} \right)^2 = -26,02 \text{ eV}.$$

Dans Si^+ :

$$\sigma'_{3s} = \sigma'_{3p} = (2 \times 1) + (8 \times 0,85) + (2 \times 0,35) = 9,50.$$

$$\text{Donc : } Z_{\text{eff}(3s)} = Z_{\text{eff}(3p)} = 14 - 9,50 = 4,50.$$

$$D'o\grave{u} : E'_{3s} = E'_{3p} = -13,6 \times \left(\frac{4,50}{3} \right)^2 = -30,6 \text{ eV}.$$

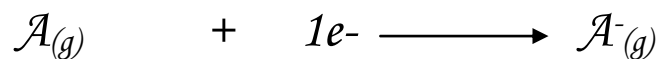
$$\text{Donc : } EI_1 = E(Si^+) - E(Si) = 3 \times (-30,60) - 4 \times (-26,02) = 12,3 \text{ eV}.$$

Conclusion : l'écart entre les deux valeurs est énorme $[(12,3 - 8,2)/8,2] = 50\%$. Le modèle de Slater est trop simple pour donner des résultats quantitatifs.

Remarque : Dans de nombreux cas le modèle de Slater donne des valeurs comparables aux valeurs expérimentales.

II-3 Affinité électronique

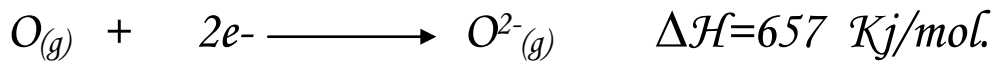
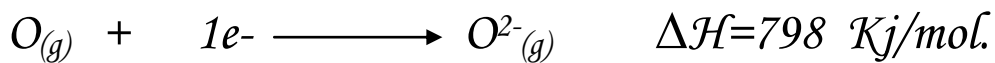
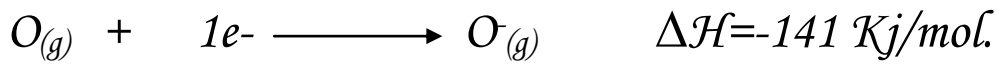
C'est l'aptitude qu'a un atome à fixer un e^- :



$$EA_1 = -\Delta H = EI_1(A^-).$$

AE est une grandeur très difficile à mesurer. Généralement $\Delta H < 0$ mais pour $i > 1$; $\Delta H > 0$.

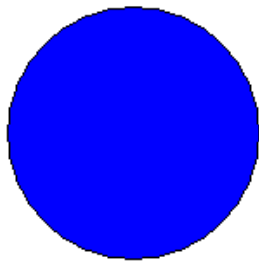
Exemple :



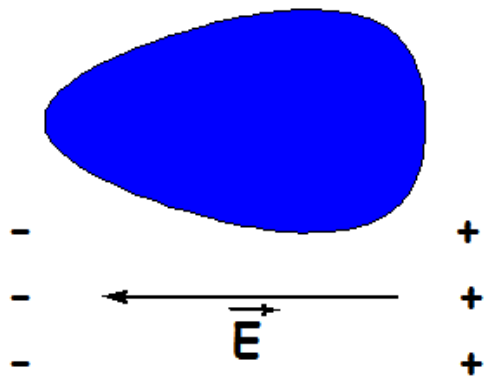
AE est faible pour les alcalins et forte pour les halogènes.

II-4 Polarisabilité

C'est l'aptitude qu'a un atome à se déformer en présence d'un champ électrique :



En absence de Champ électrique



En présence de champ électrique

Dans un champ électrique l'atome forme un dipôle de moment dipolaire μ tel que $\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}$. α est la polarisabilité, elle a la dimension d'un volume.

En effet, $\vec{E} = q \cdot \frac{\vec{d}}{d^3}$ ➡ $\alpha = \frac{\vec{\mu}}{\vec{E}} = d^3$.

Dans le T.P. α varie dans le même sens que le rayon atomique.